

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



PCT/EP 03 / 02191

REC'D 31 MAR 2003

WIPO.

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 10 135.3

Anmeldetag: 8. März 2002

Anmelder/Inhaber: BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Fungizide Mischungen auf der Basis von Prothio-
conazol mit einem Insektizid

IPC: A 01 N 57/16

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

wehner

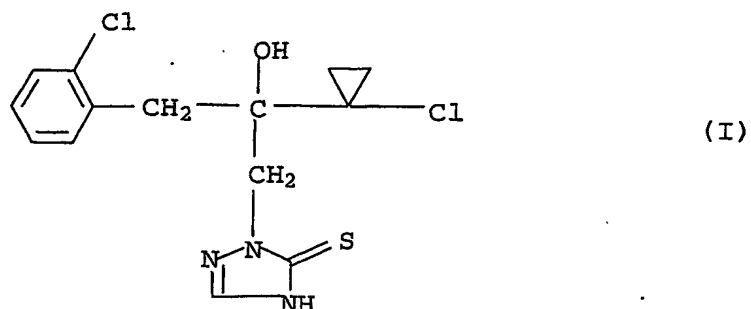
Patentansprüche

1. Fungizide Mischung, enthaltend

5

- (1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) der Formel I oder dessen Salze oder Addükte

10



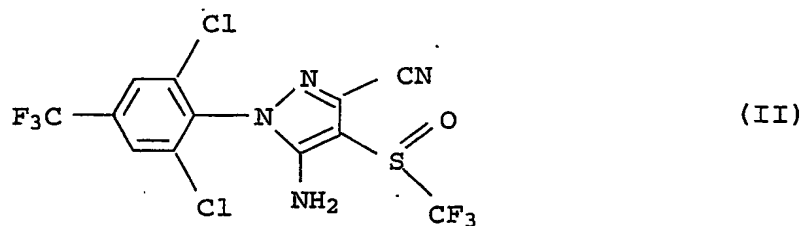
15

und mindestens ein Insektizid, ausgewählt aus

20

- (2) Fipronil der Formel II

25

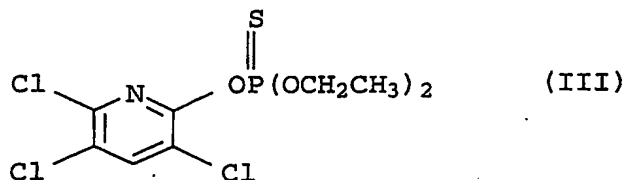


30

oder

- (3) Chlorpyrifos der Formel III

35

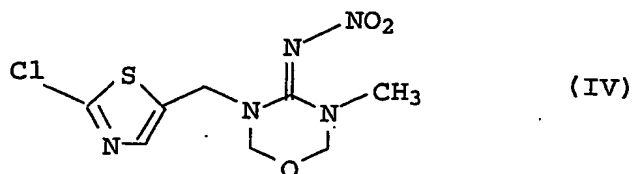


40

oder

- (4) Thiamethoxam der Formel IV

2



5

in einer synergistisch wirksamen Menge.

- 10 2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazole der Formel I und Fipronil der Formel II.
3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazole der Formel I und Chlorpyrifos der Formel III.
- 15 4. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazole der Formel I und Thiamethoxam der Formel IV.
- 20 5. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Prothioconazole der Formel I zu
- Fipronil der Formel II
20 : 1 bis 1 : 20 beträgt,
- 25
- Chlorpyrifos der Formel III
20 : 1 bis 1 : 20 beträgt, und zu
- Thiamethoxam der Formel IV
20 : 1 bis 1 : 20 beträgt.
- 30
6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen,
- 35 Materialien oder Räume mit der fungiziden Mischung gemäß Anspruch 1 behandelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens
- 40 eine Verbindung der Formel II, III oder IV gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß
- 45 man die fungizide Mischung oder die Verbindung der Formel I mit mindestens einer Verbindung der Formel II, III oder IV

3

gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 8 kg/ha aufwendet.

9. Fungizide Mittel, enthaltend die fungizide Mischung gemäß Anspruch 1 sowie einen festen oder flüssigen Träger.

10

15

20

25

30

35

40

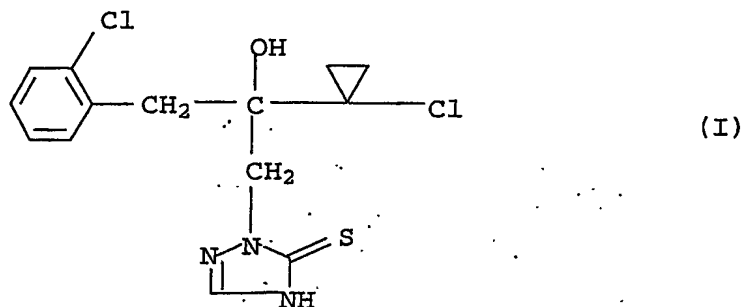
45

Fungizide Mischungen auf der Basis von Prothioconazol mit einem Insektizid

5 Beschreibung

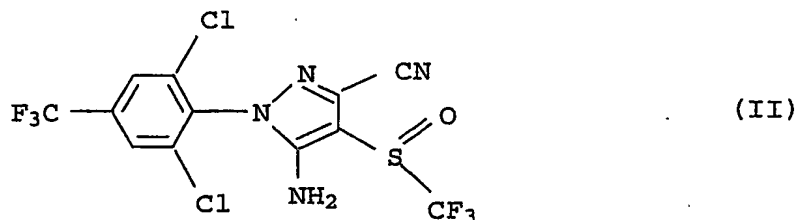
Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

- 10 (1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) der Formel I oder dessen Salze oder Addukte



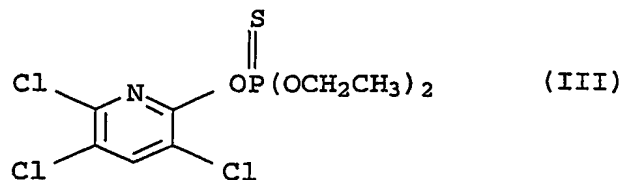
und mindestens ein Insektizid, ausgewählt aus

- 25 (2) Fipronil der Formel II



oder

- 35 (3) Chlorpyrifos der Formel III

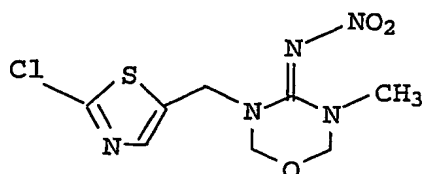


45 oder

2

(4) Thiamethoxam der Formel IV

5



(IV)

10 in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II, III oder IV und die Verwendung der Verbindungen I, II, III und IV zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Die Verbindung der Formel I, das 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazol) ist bereits aus der WO 96/16048 bekannt.

Aus der WO 98/47367 ist eine Reihe von Wirkstoffkombinationen von Prothioconazol mit einer Vielzahl anderer fungizider Verbindungen bekannt.

Das Fipronil der Formel II ist im Pest. Man. 12th Ed. (2000), Seite 413 beschrieben.

30 Auch Chlorpyrifos der Formel III ist bereits bekannt und in der DE-A-1 445 659 beschrieben.

Schließlich ist auch Thiamethoxam der Formel IV bekannt und in der EP-A 580553 beschrieben.

35

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I, II, III und IV lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze aufweisen (synergistische Mischungen).

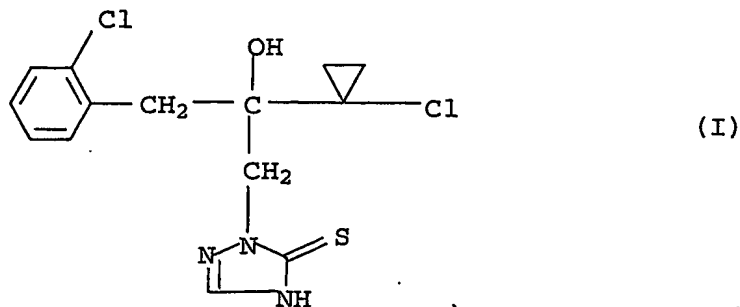
Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung von Prothioconazole mit mindestens einem Insektizid gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I mit mindestens einer weiteren Verbindung II, III oder IV oder bei Anwendung der Verbin-

3

ung I mit mindestens einer der Verbindungen II, III oder IV nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

5 Das 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion der Formel I ist aus der WO 96-16 048 bekannt. Die Verbindung kann in der "Thiono"-Form der Formel

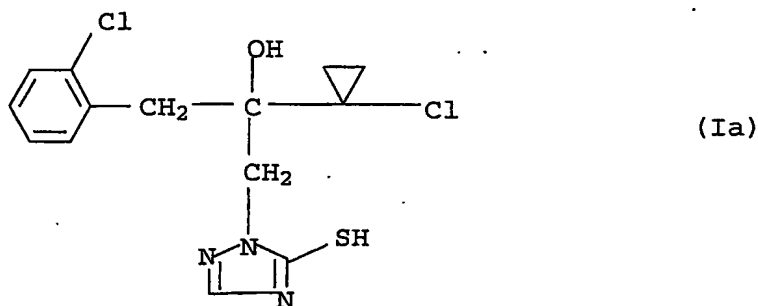
10



15

oder in der tautomeren "Mercapto"-Form der Formel

20

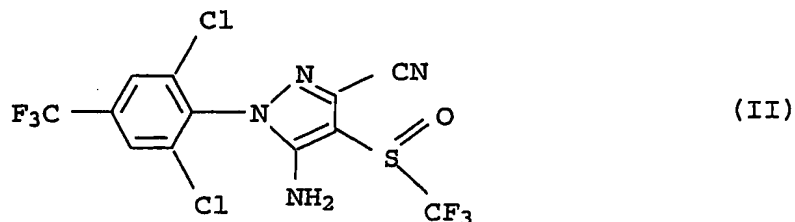


25

30 vorliegen. Der Einfachheit halber wird jeweils nur die "Thiono"-Form aufgeführt.

Fipronil der Formel II

35

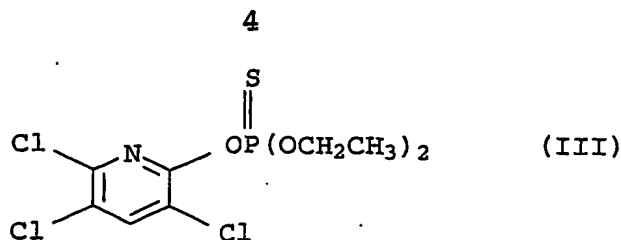


40

ist in Pest. Man. 12th Ed. (2000), Seite 413 beschrieben.

45 Das Chlorpyrifos der Formel III

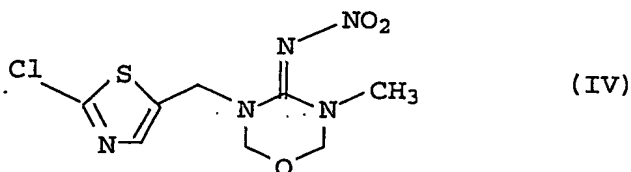
5



ist in der DE-A-1 445 659 beschrieben.

10 Das Thiamethoxam der Formel IV

15



ist in der EP-A-580 553 beschrieben.

20

Die Verbindung I ist wegen des basischen Charakters der in ihr enthaltenen Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

25

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

- 30 Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloroessigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit gerad-
- 35 kettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen),
- 40 Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosali-zylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

45

5

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere

5 Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

10 Bevorzugt sind Mischungen von Prothioconazole mit Fipronil.

Weiterhin bevorzugt sind auch Mischungen von Prothioconazole mit Chlorpyrifos.

15 Bevorzugt sind auch Mischungen von Prothioconazole mit Thiamethoxam.

Bevorzugt sind auch Dreiermischungen von Prothioconazol mit zwei der obengenannten Insektizide.

20

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I, II, III und IV ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder

25 wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen aus der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II, III oder IV bzw. die Verbindung I und mindestens

30 eine der Verbindungen II, III und IV gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

35

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüse-

40 pflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

45 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an

6

Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln, *Helminthosporium*-Arten an Getreide, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Pseudocercospora* *herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Plasmopara* *viticola* an Reben, *Pseudoperonospora*-Arten in Hopfen und Gurken, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst, *Mycosphaerella*-Arten in Bananen sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II, III und IV können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und III werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

30

Die Verbindungen I und IV werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

35 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 3,0 kg/ha.

40 Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

7

Die Aufwandmengen für die Verbindungen III liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

- 5 Die Aufwandmengen für die Verbindungen IV liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.

- Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an
10 Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

- Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I
15 und mindestens eine der Verbindungen II, III und IV oder der Mischungen aus der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II, III oder IV durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

- 20 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II, III und IV können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen
25 wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine
30 möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

- Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den
35 Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

- Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-,
40 Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Form-
45 aldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder

8

Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II, III oder IV oder der Mischung aus der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II, III oder IV mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% der Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II, III oder IV bzw. der Mischung aus der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II, III oder IV. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I, II, III und IV der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II, III oder IV bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Anwendungsbeispiel

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgte durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wurde nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100 / \beta$$

15

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
 β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

20

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

25

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

30

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

35 x

der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a

y

der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

40

45

Fungizide Mischungen auf der Basis von Triazolen

Zusammenfassung

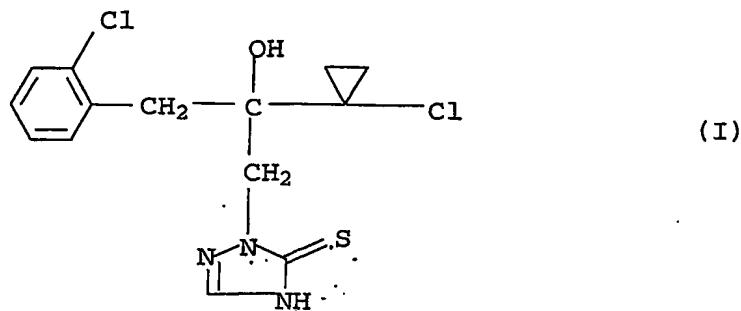
5

Fungizide Mischung, enthaltend

10

- (1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) der Formel I oder dessen Salze oder Addukte

15

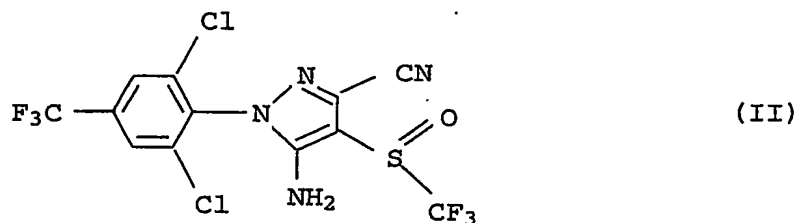


20

und mindestens ein Insektizid, ausgewählt aus

- (2) Fipronil der Formel II

25

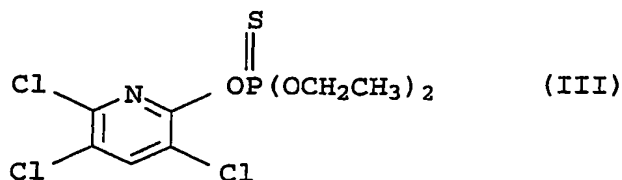


30

oder

- (3) Chlorpyrifos der Formel III

35

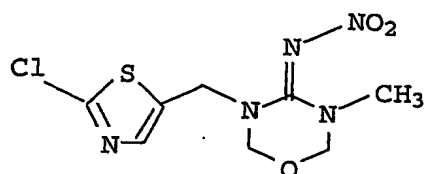


40

oder

- 45 (4) Thiamethoxam der Formel IV

2



(IV)

in einer synergistisch wirksamen Menge.